

XP-002581002

14/14 - (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1764

AN - 1991:237715 CAPLUS

DN - 114:237715

OREF- 114:39941a,39944a

TI - Soluble porphins and guest-host optical recording materials

IN - Kominami, Kazuhiko; Sakota, Kazuaki; Iwamoto, Masao

PA - Toray Industries, Inc., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	- JP2242860	A	19900927	JP 1989-64544	19890315
PRAI-	JP 1989-64544		19890315		
IT	-133830-99-6P				

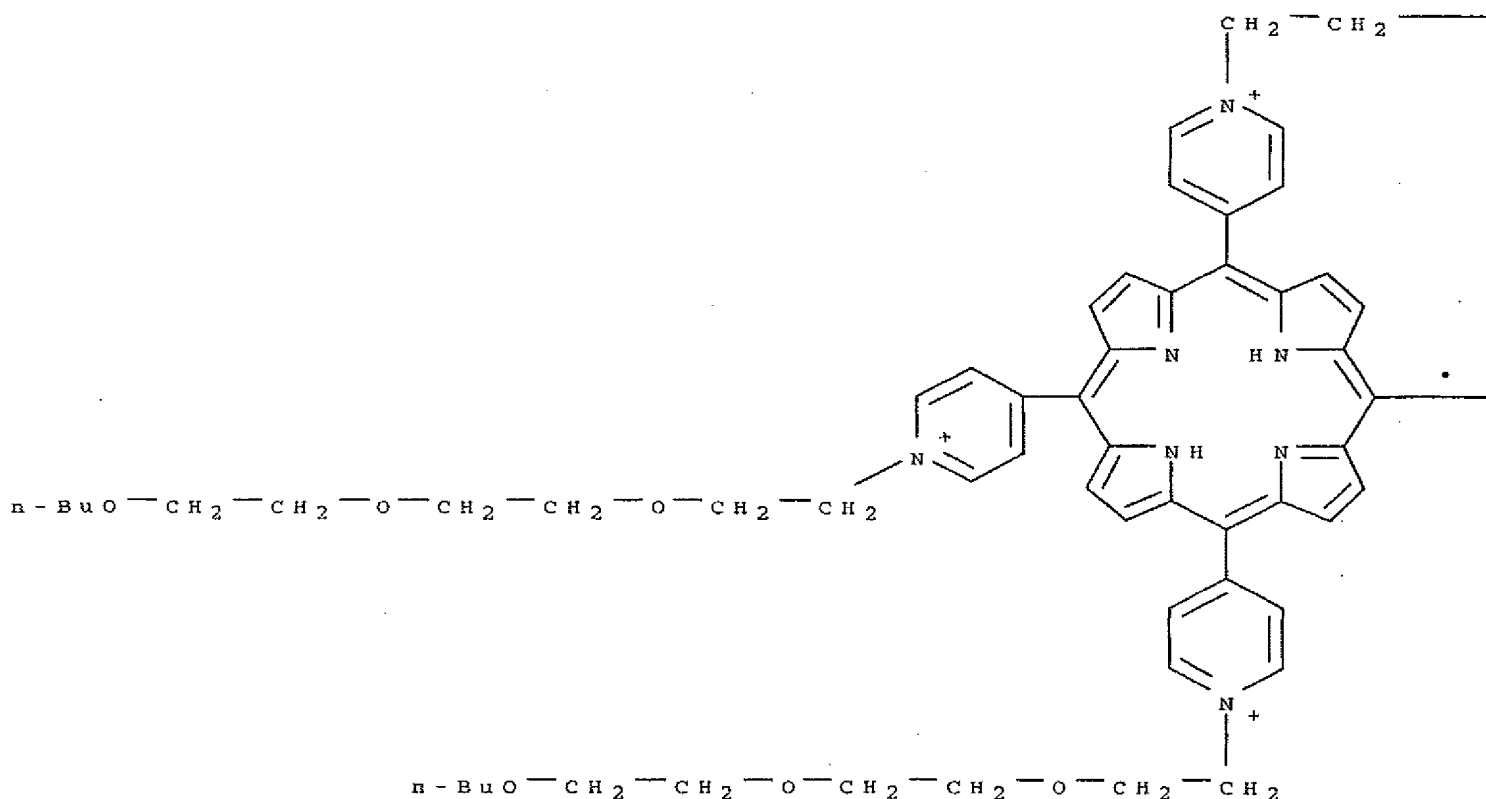
RL: PREP (Preparation)

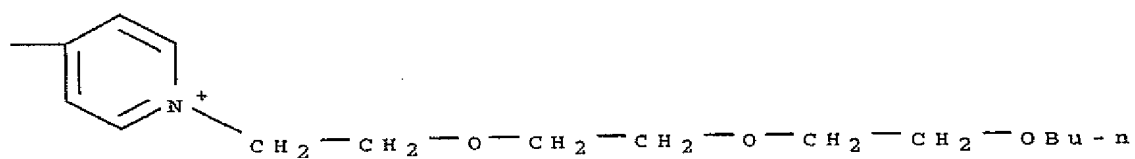
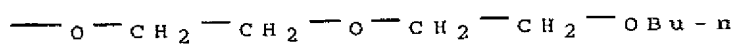
(manuf. of, for optical recording materials)

RN - 133830-99-6 CAPLUS

CN - Pyridinium, 4,4',4'',4'''-(21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis[1-[2-[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]ethyl]-, tetraiodide (9CI) (CA INDEX NAME)

PAGE 1 -





# 4 I<sup>-</sup>

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02242860  
PUBLICATION DATE : 27-09-90

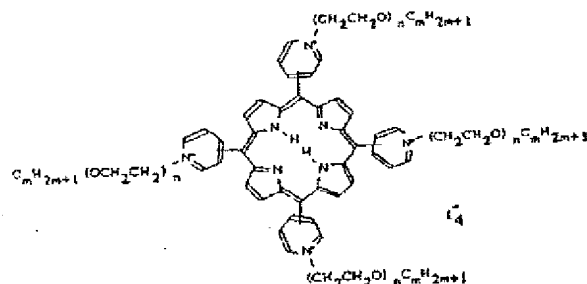
APPLICATION DATE : 15-03-89  
APPLICATION NUMBER : 01064544

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : IWAMOTO MASAO;

INT.CL. : C09B 47/00 G03C 1/72 G11B 7/24 //  
C07D487/22

TITLE : PORPHINE AND OPTICAL  
RECORDING MATERIAL USING THE  
SAME



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound expressed by the formula [(n) is 2-5; (m) is 1-5)].

USE: An optical recording material.

PREPARATION: An iodine compound having an ether chain is reacted with tetrapyrrolylporphine.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-242860

⑨ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月27日

C 09 B 47/00  
G 03 C 1/72  
G 11 B 7/24  
// C 07 D 487/22

B  
A

7537-4H  
8910-2H  
8120-5D  
8413-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポルフィンおよびそれを用いた光記録材料

⑮ 特 願 平1-64544

⑯ 出 願 平1(1989)3月15日

⑰ 発 明 者 小 南 一 彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑰ 発 明 者 迫 田 和 彰 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑰ 発 明 者 岩 本 昌 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑰ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

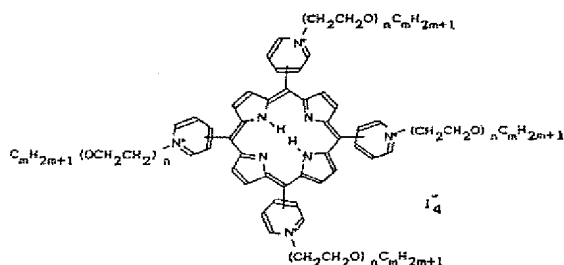
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポルフィンおよびそれを用いた光記録材料

## 2. 特許請求の範囲

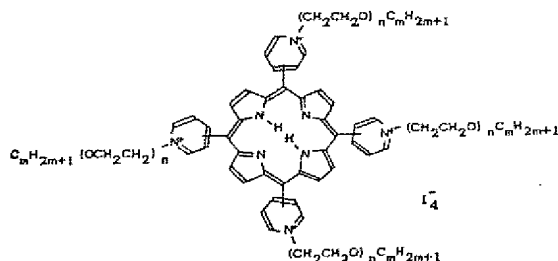
(1) 下記一般式で表されることを特徴とするポ  
ルフィン。



(ただし n は 2 ~ 5、m は 1 ~ 5 の整数である。)

(2) ゲスト成分とホスト成分とを主成分とする  
組成物からなる光記録材料であって、

(イ) 該ゲスト成分が、下記一般式で表されるポ  
ルフィンであり、



(ただし n は 2 ~ 5、m は 1 ~ 5 の整数である。)

(ロ) 該ホスト成分が、上記ゲスト成分と相溶す  
るポリマであることを特徴とする光記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水にも有機溶媒にも可溶性ポルフィ  
ン、及び、光化学ホールバーニング現象を利用し  
て同一材料の同一場所に異なる波長の光で多重に  
記録可能な、可溶性ポルフィンを含む組成物から  
なる光記録材料に関する。

〔従来の技術〕

ポルフィン誘導体は主骨格がπ電子系をもつ

大環状のポルフィン環からなり、中心水素原子が光互変異性すること、モル吸光係数が大きいこと、また、環の中心に金属を取込み錯体を形成することなどの性質が知られている。これらの性質を利用して光化学ホールバーニング現象による光記録、癌の光化学治療、あるいは、金属イオンのセンサーなどの応用が考えられている。

光化学ホールバーニング現象による光記録は、ポルフィン誘導体を非晶質なポリマ媒質に分子分散し、極低温で波長純度の良いレーザ光を順次照射することによりスペクトルにホールを形成し、同一材料の同一場所に波長多重記録するものである。従来極低温(30 K以下)でしか発現しなかったが、最近、イオン性ポルフィンを用いることによって、従来よりも高温で、安定した記録が可能な記録媒体が研究されてきている。例えば、テトラソディウム5, 10, 15, 20-テトラ(4-スルフォナトフェニル)ポルフィンなどのイオン性ポルフィンをポリビニルアルコールに分子分散することによって液体窒素温度以上(80

K)でも記録可能なことが発見された(特願昭63-126988号公報)。記録媒体として、ポリビニルアルコールなどの水溶性のポリマーを用いると、湿気に対する安定性が不十分であるため、さらに、安定性を高めるためには、疎水性のポリマーを用いる必要がある。しかしながら従来のイオン性ポルフィンは疎水性ポリマーに対する溶解性が悪いため、ポリマー中で凝集してしまう。そのため、疎水性のポリマーにも分子分散可能な可溶性のイオン性ポルフィンの開発が望まれている。

また、癌の光化学治療は、癌患者にあらかじめ癌細胞と親和性の良いヘマトポルフィンなどを与えておき、ファイバースコープを利用してレーザ光を病巣部に照射して癌を壊死させる方法である。ここで用いられるポルフィンは水溶液で投与されたのち、疎水環境である癌細胞に親和しなければならない。したがって、水溶性で疎水場にも親和性の良いポルフィン誘導体の開発が望まれている。

また、金属イオンのセンサーは、ポルフィン誘

導体が金属イオンと容易に錯体を形成することから、ポルフィン誘導体の大きい吸光度を利用して金属イオンを高感度に検知する方法である。このようなセンサーは、バンクスらがテトラフェニルポルフィンを用いて酢酸中の亜鉛イオンを吸光度測定して定量したことにはじまる(Anal. Chem., 29, 522, 1957)。テトラフェニルポルフィンは、水に難溶性であるため水溶液の分析には不十分であったが、5, 10, 15, 20-テトラ(4-N-メチルピリジニウム)ポルフィンテトラアイオダイドなどの水溶性ポルフィンが開発されたことによって急速に高感度センサーとして注目された(化学と工業、41, 358, 1988)。

以上示した分野においてポルフィン誘導体は有用であり、可溶性ポルフィンの開発はそれぞれの分野の実現性を増すものである。

[本発明が解決しようとする課題]

しかしながら、従来のポルフィンにおいては、5, 10, 15, 20-テトラ(4-N-メチルピリジニウム)ポルフィンテトラアイオダイドな

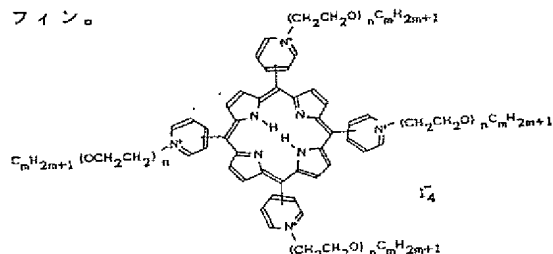
どのイオン性のものは水溶性であり、また、テトラフェニルポルフィンなどのように非イオン性のものは有機溶媒に可溶であるが、水にも有機溶媒にも可溶なものはなかった。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、水にも有機溶媒にも可溶なポルフィンを提供することを目的とする。また、この可溶性ポルフィンを用いることにより、安定性や加工性の良いポリマーを選択できる波長多重の光記録材料を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するために、本発明の第一の発明は下記の構成を有する。

「下記一般式で表されることを特徴とするポルフィン。

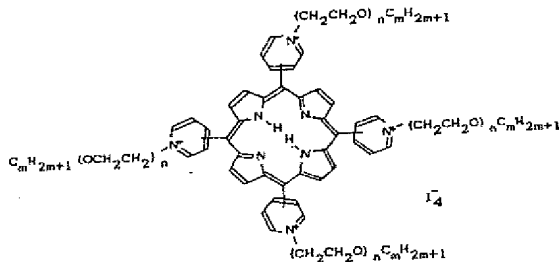


(ただし  $n$  は 2～5、 $m$  は 1～5 の整数である。)

また、本発明の第二の発明は下記の構成を有する。

「 ゲスト成分とホスト成分とを主成分とする組成物からなる光記録材料であって、

(イ) 該ゲスト成分が、下記一般式で表されるポルフィンであり、



(ただし  $n$  は 2～5、 $m$  は 1～5 の整数である。)

(ロ) 該ホスト成分が、上記ゲスト成分と相溶するポリマであることを特徴とする光記録材料。」

すなわち、本発明のポルフィン、ポルフィン環の外縁部にピリジニウム基とエーテル鎖を有す

ビリジルポルフィンの中でビリジル基の窒素の位置がバラ位にある 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ビリジル)ポルフィンが市販されている試薬を用い、メタおよびオルト位にあるものは Chem. Pharm. Bull., 25, 884-889 (1977) に示された方法にしたがって合成した化合物を用いることができる。

本発明の光記録材料は、以上のポルフィンをゲスト成分とし、そのポルフィンと相溶するポリマをホスト成分としてなる組成物からなるが、ホスト成分であるポリマとしては、ゲスト成分である可溶性ポルフィンと相溶するものであればよい。たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどの水溶性ポリマ、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリメタクリレートなどの非水溶性ポリマが挙げられる。このように本発明のポルフィンは、従来材料のように水溶性ポリマ

る点を特徴とし、水溶性のイオン性基と脂溶性のエーテル鎖がそれぞれお互いの溶解性を損なうことなく働くため良溶性となり、水にも有機溶媒にも溶解するようになる。また、光化学ホールバーニング現象を用いた光記録材料では、ゲスト分子が凝集すると分子間でのエネルギー移動のためホールが形成できず、記録不可能となる。本発明の可溶性ポルフィンは、種々のポリマに対して溶解性が高く、分子分散可能となる。そのため、安定性や加工性の良いポリマを自由に選択できる。

本発明のポルフィンは、エーテル鎖のヨウ化物とテトラビリジルポルフィンとを反応させて得られる。エーテル鎖のヨウ化物は、 $C_m H_{2m+1} (CH_2 CH_2 O)_n OH$  [ただし、 $n$  は 2～5、 $m$  は 1～5 の整数である。] で表されるアルコールと塩化チオニルを反応させ、水酸基を塩素化したのちヨウ化ナトリウムと反応させることにより得られる  $C_m H_{2m+1} (CH_2 CH_2 O)_n I$  [ただし、 $n$  は 2～5、 $m$  は 1～5 の整数である。] で表されるヨウ化物が好ましく用いられる。テトラ

に限定されない。

本発明の光記録材料中におけるゲスト成分の濃度は、これが高すぎるとゲスト分子間でのエネルギー移動によりホール特性が劣化し、また、低すぎると記録読取時の S/N 比が小さくなることから制限を受ける。したがって、好ましいゲスト濃度はホストであるポリマの体積を基準として  $1 \sim 10^{-5} M$  であり、特に  $10^{-1} \sim 10^{-4} M$  であることが好ましい。

#### [実施例]

以下に、実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### (実施例 1)

$C_4 H_9 (CH_2 CH_2 O)_3 OH$ , 200 ml を塩化チオニル, 150 ml に滴下した後、3 時間還流させて反応させた。塩化チオニルを除去した後水中に注ぎ、エーテル抽出した。減圧蒸留して沸点  $114 \sim 116^\circ C$  (4 mm Hg) の 1-クロロ-3, 6, 9-トリオキサトリデカンを 87 g 合成した。これを乾燥アセトン 100 ml

## 特開平2-242860(4)

に溶解させてヨウ化ナトリウム200gを加え、6時間還流させて反応させた。ヨウ化ナトリウムを濾過して除き、エーテル抽出したのち減圧蒸留して沸点105℃(0.2mmHg)の1-ヨード-3,6,9-トリオキサトリデカンを105g合成した。この1-ヨード-3,6,9-トリオキサトリデカン8gと5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ポルフィン800mgをジメチルホルムアミド25mlに加え、120℃で8時間反応させた。ジメチルホルムアミドを減圧留去後、クロロホルムに溶解してヘキサンに注ぎ、再沈殿させて5,10,15,20-テトラ(4-N-(3,6,9-トリオキサトリデシル)ピリジニウム)ポルフィンテトラアイオダイド250mgを得た。赤外吸収スペクトルにおいて1113 $\text{cm}^{-1}$ の吸収を示すことからエーテル基をもつ側鎖が導入されたことがわかった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、9.2、~3.0ppmのポルフィン環によるピーク、9.5、9.0ppmのピリジン環によるピーク、および、

5.2、4.3、3.5、1.2、0.6ppmのエーテル鎖によるピークがあることから構造は確認できた。さらに、可視紫外吸収スペクトルにおいて、642、585、552、517、424nmのポルフィン環特有の吸収を示すことから確認した。

本実施例で合成したポルフィン誘導体(第1表中、化合物1)の溶解性を検討するため、従来材料である5,10,15,20-テトラ(4-N-メチルピリジニウム)ポルフィンテトラアイオダイド(第1表中、化合物2)および5,10,15,20-テトラフェニルポルフィン(第1表中、化合物3)を用いて、種々の溶媒に対して0.1%の試料を加えたときの溶解性について比較した。その結果を第1表に示した。第1表中、◎は室温で速やかに溶解すること、○は加熱すると溶解すること、△は加熱すると一部溶解すること、×は加熱しても溶解しないことをそれぞれ示す。本発明で合成したポルフィン誘導体は水にもクロロホルムのような有機溶媒にも可溶で、従来材料

より溶解性が向上している。

第1表

溶 媒	溶 解 性		
	化合物1	化合物2	化合物3
蒸留水	◎	◎	×
エタノール	○	×	△
エチレングリコール	○	△	×
クロロホルム	◎	×	◎
塩化メチレン	◎	×	○
アセトニトリル	◎	△	△
ジメチルホルムアミド	◎	◎	○
ジメチルスルホキシド	◎	◎	△
メチルエチルケトン	△	×	△
アセトン	△	×	△
ジオキサン	△	×	△

(実施例2)

ポリビニルアルコール(重合度=2000、鹼

化度=100%、ナカライテスク製)2.54gを蒸留水40mlに溶解させたのち、実施例1で合成した5,10,15,20-テトラ(4-N-(3,6,9-トリオキサトリデシル)ピリジニウム)ポルフィンテトラアイオダイド37.5mgを加えた。これをシャーレ中で乾燥させて、ゲスト濃度 $10^{-2}\text{M}$ 、厚さ0.5mmのフィルムにした。

この試料を温度20~60Kに冷却後、波長650nm、強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ のレーザー光を照射してPHBホールを形成し、ホールの半値幅と温度の関係を図面に示した。

(実施例3)

ポリイミド(アルドリッチ製)1.4gをジメチルスルホキシド30mlに溶解させたのち、実施例1で合成した5,10,15,20-テトラ(4-N-(3,6,9-トリオキサトリデシル)ピリジニウム)ポルフィンテトラアイオダイド18.8mgを加えた。これをシャーレ中で乾燥させて、ゲスト濃度 $10^{-2}\text{M}$ 、厚さ0.5mmの

フィルムにした。

この試料を液体ヘリウム温度4.2 Kまで冷却後、波長650 nm、強度1 mW/cm<sup>2</sup>のレーザー光を1分間照射してPHBホールを形成した。

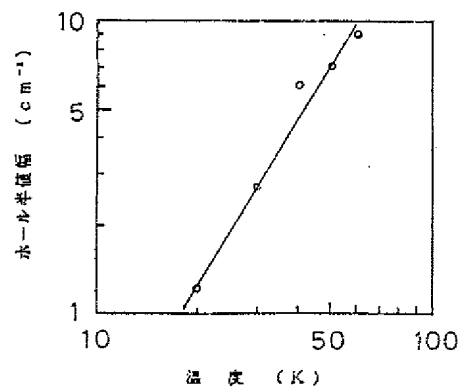
〔本発明の効果〕

本発明のポルフィンは、ピリジニウム基とエーテル鎖を同一分子内に有するため、水あるいは有機溶媒など種々の溶媒に対する溶解性が良い。

また、本発明のポルフィンを用いた光記録材料では、前記のとおり溶解性を有するポルフィンを用いるため、ゲスト成分として安定性や加工性の良いポリマを選択することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明実施例2の試料における、ホール半値幅と温度との関係を示す。



図面

特許出願人 東レ株式会社